

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 232 303

A1

DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 19725

(54) Compositions grasses pour la réalisation de produits de maquillage et compositions cosmétiques les contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 61 K 7/02.

(22) Date de dépôt ..... 7 juin 1974, à 15 h 9 mn.  
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg,  
le 8 juin 1973, n. 67.772 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 1 du 3-1-1975.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France.

(72) Invention de : Christos Papantoniou et Jean Boulogne.

(73) Titulaire : /dem (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, 29, rue Cambacérès, Paris (8).

La présente invention a pour objet une nouvelle composition grasse pour la réalisation de produits cosmétiques et notamment de produits de maquillage. La présente invention a également pour objet les compositions cosmétiques contenant ladite composition grasse.

5        Comme ceci est bien connu les produits de maquillage du type rouge à lèvres en stick ou en pâte, ou mascara sont constitués principalement d'une base grasse qui est un mélange d'une ou plusieurs cires et d'une ou plusieurs huiles.

10      Les huiles et les cires qui peuvent être utilisées pour la réalisation de tels produits de maquillage sont d'origine très diverse, leur choix dépendant avant tout de la destination des produits.

15      Jusqu'à ce jour on a exclusivement préconisé l'usage de certaines cires ou huiles d'origine animale, végétale ou minérale ou de certaines substances synthétiques ayant des propriétés analogues à celles des substances naturelles et pouvant de la sorte avantageusement les remplacer.

20      Bien qu'utilisées de façon courante en cosmétique, ces cires et ces huiles, qu'elles soient d'origine naturelle ou synthétique, ne permettent pas de conférer aux rouges à lèvres en stick ou en pâte et aux mascaras des propriétés totalement satisfaisantes notamment en ce qui concerne d'une part la solidité des sticks et d'autre part la brillance, la meilleure adhérence et la persistance du film déposé sur les lèvres ou sur les cils.

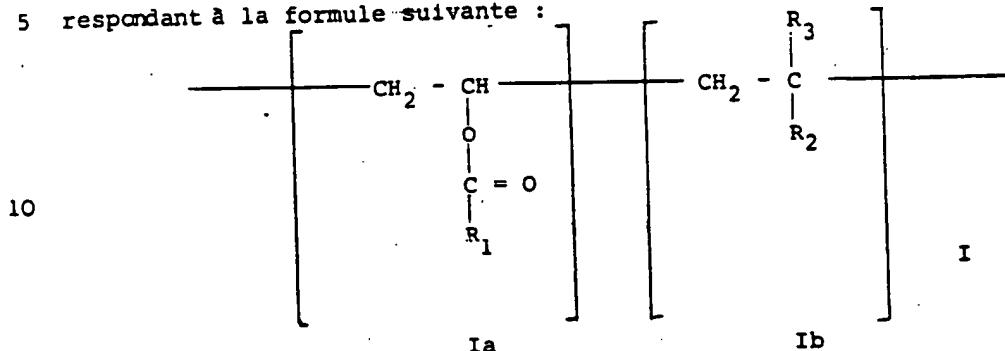
25      En effet, il importe d'une part que les rouges à lèvres sous forme de stick présentent une bonne résistance de sorte que lors de l'application il ne se produit pas de rupture ou cassure du bâton et d'autre part que les rouges à lèvres sous forme de pâte et les mascaras présentent une bonne adhérence tout en ayant une brillance suffisante.

30      La Société demanderesse après d'importantes recherches vient de constater de façon tout-à-fait surprenante qu'il était possible de réaliser d'excellents produits de maquillage et notamment des rouges à lèvres en stick ou en pâte et des mascaras ayant les différentes propriétés mentionnées ci-dessus lorsque l'on utilisait en tant que base grasse une composition contenant en mélange au moins un corps gras cosmétique et au moins un copolymère d'un type particulier ayant une grande affinité pour le corps gras et étant non-toxique.

35      40      La présente invention a donc pour objet, à titre de produit

industriel nouveau, une nouvelle composition grasse pour la réalisation de produits cosmétiques, cette nouvelle composition grasse étant caractérisée par le fait qu'elle comprend en mélange au moins un corps gras cosmétique et au moins un copolymère non-toxique correspondant à la formule suivante :  $R_3$

5 répondant à la formule suivante :



15 dans laquelle :

$R_1$  représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone;

R<sub>1</sub> représente un radical pris dans le groupe constitué par :

a) - O - G - R<sub>A</sub>, R<sub>A</sub> ayant la même signification que R<sub>1</sub>

20

mais est différent de R, dans un même copolymère.

b) -  $\text{CH}_2 - R_5$ ,  $R_5$  représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 5 à 25 atomes de carbone,

c)  $\tau = 0 = R_c$ ,  $R_c$  représentant une chaîne hydrocarbonée saturée,

25 avant de 2 à 18 atomes de carbone.

et d) - CH<sub>2</sub> - O - C - R<sub>7</sub>, R<sub>7</sub> représentant une chaîne hydrocarbo-

née saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de car-

30 bone,

et  $R_3$  représente un atome d'hydrogène quand  $R_2$  représente les radicaux a), b) ou c) ou  $R_3$  représente un radical méthyle quand  $R_2$  représente le radical d), ledit copolymère devant être constitué d'au moins 15% en poids d'au moins un monomère dérivé d'un motif Ia ou d'un motif Ib dans lesquels les chaînes hydrocarbonées, saturées ou ramifiées, ont au moins 7 atomes de carbone.

Selon l'invention, on entend par "corps gras" une cire, ou un mélange de cires, ou encore un mélange d'au moins une cire et d'au moins une huile. De façon préférentielle, le "corps gras"

40 selon l'invention est constitué de 6 à 100% d'au moins une cire

et de 0 à 94% d'au moins une huile.

La présence dans la composition grasse d'au moins un copolymère tel que défini ci-dessus, permet de conférer aux produits de maquillage se présentant sous forme de stick une grande résistance à la rupture, une excellente brillance et une très bonne tenue du film déposé sur les lèvres.

Pour les compositions se présentant sous forme de pâtes, et notamment de rouges à lèvres ou de brillants à lèvres, la présence d'au moins un copolymère permet de conférer à ces compositions une très bonne onctuosité, une grande souplesse et une excellente brillance du film déposé sur les lèvres ainsi qu'une bonne adhérence et une augmentation de la persistance de la brillance du film.

Pour les compositions se présentant sous forme de mascaras, la présence d'un copolymère améliore également l'adhérence du film et augmente la résistance à l'eau du film déposé sur les cils.

Les copolymères tels qu'ils viennent d'être décrits précédemment présentent tous la particularité d'être liposolubles, c'est-à-dire ont une grande affinité pour les cires et les huiles, avec lesquelles ils se trouvent en mélange. C'est cette propriété d'une grande importance qui permet de conférer d'excellentes qualités aux compositions cosmétiques réalisées à partir de la composition grasse selon l'invention.

Cette liposolubilité des copolymères est due à la présence d'au moins 15% en poids d'au moins un monomère comportant une chaîne grasse ayant de 7 à 25 atomes de carbone.

Selon l'invention, le corps gras est présent dans une proportion comprise entre 65 à 98% mais de préférence entre 75 à 95% et le copolymère dans une proportion comprise entre 2 à 35% mais de préférence entre 5 à 25% par rapport au poids total de la composition grasse.

Il doit être remarqué que dans la composition grasse selon l'invention, le copolymère tel que défini ci-dessus peut être utilisé soit seul, soit en mélange avec un autre copolymère du même type ou encore en mélange avec un homopolymère liposoluble.

Parmi les homopolymères de ce type, on peut en particulier citer ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De façon préférentielle, l'homopolymère est pris dans le

groupe constitué par : le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le polyméthacrylate de stéaryle, le poly-  
laurate de vinyle, le polyméthacrylate de lauryle, le polyacrylate  
5 de stéaryle, le polyacrylate de lauryle, ces polyacrylates et polyméthacrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Comme il a été précisé ci-dessus le corps gras peut être constitué d'une ou plusieurs cires et dans ce cas, celle-ci peut  
10 être par exemple l'ozokérite, la lanoline, l'alcool de lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, la cire de lanoline, la cire d'abeille, la cire de Candellila, la cire microcristalline, la cire de Carnauba, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, le spermaceti, le beurre de cacao, les acides gras de la lanoline,  
15 la pétrolatum, les vaselines, les mono, di et tri-glycérides concrets à 25°C, les esters gras concrets à 25°C, les cires de silicium telles que le méthyloctadécane-oxypropylsiloxane et le poly(diméthylsiloxy) stéaroxysiloxane, la monoéthanamide stéarique, la colophane et ses dérivés tels que les abiétates de glycol et  
20 de glycérol, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les sucroglycérides, et les oléates, myristates, lanolates, stéarates et dihydroxystéarates de Ca, Mg, Zr et Al.

Le corps gras peut également être constitué d'un mélange d'au moins une cire et d'au moins une huile et dans ce cas l'huile peut  
25 être par exemple : l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de calophyllum, l'huile de ricin, l'huile de cheval, l'huile de porc, l'huile d'olive, les huiles minérales ayant un point d'ébullition compris entre 310 et 410°C, les huiles de silicone telles  
30 que les diméthylpolysiloxanes, de l'alcool linoléique, l'alcool linolénique, l'alcool oléique, l'huile de germes de céréales telle que l'huile de germes de blé, le lanolate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de butyle, le myristate de cétyle, le stéarate d'hexadécyle, le  
35 stéarate de butyle, l'oléate de décyle, les acetyl-glycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcohols tels ceux de glycol et glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcohols tels celui de cétyle, l'alcool isostéarylique, le lanolate d'isocétyle, l'adipate d'isopropyle, le laurate d'hexyle et l'octylidodecanol.

Comme le précise la formule I, les copolymères entrant dans la composition grasse résultent de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique et d'au moins un autre monomère qui peut être une  $\alpha$ -oléfine, un alkylvinyléther ou un ester allylique ou méthallylique.

Les  $\alpha$ -oléfines, les alkylvinyléthers et les esters allyliques ou méthallyliques n'étant pas des monomères homopolymérisables, à l'inverse des esters vinyliques, il s'ensuit que les copolymères qui résultent de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique et d'au moins un monomère non-homopolymérisable tel que ceux mentionnés ci-dessus, sont en général constitués de 50 à 95% en moles d'au moins un motif Ia et de 50 à 5% en moles d'au moins un motif Ib dans lequel  $R_2$  représente les radicaux  $-\text{CH}_2-\text{R}_5$ ,  $-\text{O}-\text{R}_6$  ou  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}_7$ .

15

Les copolymères peuvent également résulter de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique et d'au moins un autre ester vinylique différent du premier.

Dans ce cas, comme indiqué ci-dessus, les esters vinyliques sont homopolymérisables et les copolymères de ce type sont en général constitués de 10 à 90% en moles d'au moins un motif Ia et de 90 à 10% en moles d'au moins un motif Ib dans lequel  $R_2$  représente le radical  $-\text{O}-\text{C}-\text{R}_4$ .

25

Parmi les esters vinyliques conduisant au motif de formule Ia, ou au motif de formule Ib dans lequel  $R_2 = \text{O}-\text{C}-\text{R}_4$ , on peut

citer : l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butanoate de vinyle, l'octanoate de vinyle, le décanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le diméthyl-2,2 octanoate de vinyle, le diméthylpropionate de vinyle, et le cécanoate de vinyle.

Parmi les  $\alpha$ -oléfines conduisant au motif de formule Ib dans lequel  $R_2 = -\text{CH}_2-\text{R}_5$ , on peut citer : l'octène-1, le dodécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1, et les mélanges d' $\alpha$ -oléfines ayant de 22 à 28 atomes de carbone.

Parmi les alkylvinyléthers conduisant au motif de formule Ib dans lequel  $R_2 = -\text{O}-\text{R}_6$ , on peut citer : l'éthylvinyléther, le n-butylvinyléther, l'isobutylvinyléther, le décylvinyléther, le dodécylvinyléther, le cétylvinyléther et l'octadécylvinyléther.

Parmi les esters allyliques ou méthallyliques conduisant au motif de formule Ib dans lequel  $R_2 = - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}_7$ , on peut

5 citer les acétates, les propionates, les diméthylpropionates, les butyrates, les hexanoates, les octanoates, les décanoates, les laurates, les diméthyl-2,2 pentanoates, les stéarates et les eicosanoates d'allyle et de méthallyle.

Les copolymères tels qu'ils viennent d'être décrits ci-dessus peuvent également être réticulés à l'aide de certains types de réticulants qui ont pour but d'augmenter sensiblement leur poids moléculaire.

Cette réticulation est effectuée lors de la copolymérisation et les réticulants peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique.

15 Parmi ceux-ci on peut citer en particulier le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Les copolymères utilisés selon la présente invention sont pour la plupart connus et ont un poids moléculaire compris entre 20 2.000 et 500.000 et de préférence entre 4.000 et 200.000.

Parmi les différents copolymères utilisables dans la composition grasse selon l'invention, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylovinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétylvinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2,2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé 40 avec 0,2 % de divinyl benzène.

Les copolymères, réticulés ou non, utilisables selon l'invention peuvent être obtenus selon les méthodes conventionnelles, c'est-à-dire par polymérisation : en masse, en suspension, en solution ou en émulsion.

5 De préférence, la polymérisation est effectuée en solution dans un solvant organique ou en suspension dans l'eau.

En tant que catalyseur, on peut utiliser par exemple le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, ou l'azobisisobutyronitrile.

10 La température de polymérisation est généralement comprise entre 50° et 130°C.

La présente invention a également pour objet les compositions cosmétiques solides ou semi-solides contenant en tant que composition grasse la composition telle que définie précédemment.

15 Selon l'invention, la proportion de composition grasse dans les compositions cosmétiques est généralement comprise entre 99,5% à 15% en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique, étant entendu que la proportion de copolymère par rapport au poids total de la composition cosmétique ne peut être inférieure 20 à 1,5% en poids.

Ces compositions selon l'invention peuvent se présenter soit sous forme de rouges à lèvres en stick ou en pâte, soit sous forme de mascaras.

25 Quand les compositions selon l'invention se présentent sous forme de sticks, elles peuvent être soit des rouges à lèvres, soit des brillants à lèvres. La différence entre ces deux formes de réalisation réside dans le fait que les brillants à lèvres ne contiennent pas ou contiennent seulement une très faible proportion de colorants servant uniquement à teinter le stick mais ne permettant 30 pas de conférer aux lèvres une coloration.

Dans cette forme particulière de réalisation la composition grasse selon l'invention est de préférence présente dans une proportion comprise entre 75 à 99,5% par rapport au poids total du stick.

35 Les différents ingrédients qui peuvent être introduits dans ces sticks sont ceux conventionnellement utilisés pour ce type de formulation. Parmi ceux-ci on peut en particulier citer les colorants solubles ou insolubles qui sont en général présents dans une proportion comprise entre 6 et 15% les solvants de certains colorants insolubles dans les corps gras, et notamment des dérivés 40 d'éosine, les agents nacrants dans une proportion de 2 à 20%,

les parfums, les agents anti-solaires, les agents anti-oxydants et les conservateurs.

Parmi les différents colorants pour rouges à lèvres, on peut en particulier citer: les éosines et autres dérivés halogénés de 5 fluorescéine (bromo-acidés) et notamment ceux connus sous les dénominations de D et C Red n° 21, D et C Red n° 27, D et C Orange n° 5, les pigments inorganiques tels que les oxydes de fer, de chrome, les outremers (polysulfures d'amino silicates) le bioxyde de titane, ces composés étant employés à une concentration d'environ 1 à 10 6%, les pigments organiques tels que : le D et C Red n° 36 et D et C Orange n° 17.

Enfin dans les colorants on peut également inclure les laques telles que les laques de calcium des D et C Red n° 7, 21 et 27, les laques de baryum des D et C Red n° 6 et 9, les laques d'Al 15 des D et C Red n° 21 et D et C Yellow n° 5 et 6, et les laques de zirconium des D et C Red n° 21 et des D et C Orange n° 5.

Parmi les solvants des colorants insolubles dans les huiles, on peut citer les glycols, les esters de tétrahydrofururyl, les polyéthylèneglycols et les monoalkanolamides.

20 Parmi les agents nacrants on peut en particulier citer : l'oxychlorure de bismuth, le mica-titane et les cristaux de guanine.

Parmi les agents anti-oxydants on peut citer en particulier ceux du type phénolique tels que les esters propylique, octylique 25 et dodécylique de l'acide gallique, l'hydroxy-anisole butylé, l'hydroxy-toluène butylé et l'acide nordihydroguaiaretique.

Quand les compositions se présentent sous forme de pâtes elles peuvent être également des rouges à lèvres ou des brillants à lèvres et contiennent donc les mêmes ingrédients que les sticks. 30 Dans cette forme de réalisation la composition grasse est également comprise dans une proportion identique à celle des sticks.

Toutefois, dans cette dernière la proportion de cire est plus faible et il est de préférence recommandé de ne pas excéder 85% de cire par rapport au poids total de la composition grasse.

35 Ces compositions qu'elles soient sous forme de sticks ou de pâtes sont de préférence anhydres toutefois dans certains cas elles peuvent contenir certaines quantités d'eau n'excédant pas généralement 8 à 10% par rapport au poids total de la composition cosmétique.

40 Quand les compositions cosmétiques selon l'invention se

65 g de stéarate d'allyle et 3,4 g de peroxyde de benzoyle en solution dans 100 g de benzène. La solution est chauffée au reflux, sous agitation pendant 19 heures, puis on introduit 3,4 g de peroxyde de benzoyle en solution dans 10 g de benzène et la polymérisation est poursuivie pendant 14 heures supplémentaires. Enfin, 5 on introduit 1,7 g de peroxyde de benzoyle en solution dans 5 g de benzène et la polymérisation est poursuivie pendant 9 heures. On laisse refroidir et jette la solution dans 2 litres de méthanol. Le polymère précipite sous forme de poudre blanche qui est séchée 10 à 50°C sous pression réduite.

Rendement : 96 % Viscosité = 1,10 cp

EXEMPLES 3 à 23

En opérant d'une manière semblable d'autres copolymères ont été obtenus. Ceux-ci sont rassemblés dans le tableau A.

15

20

25

30

35

40

EXEMPLES DE PRÉPARATION - TABLEAU A

Exem- ple	Copolymère préparé	% en moles	% en poids	Solvant	Nature et % du catalyseur	Précipitant (b)	Viscosité (cp) (a)
3	Acétate de vinyle	53	30	Isopropanol	AIBN 2% (c)	Méthanol	0,81
	Laurate de vinyle	47	70				
4	Acétate de vinyle	70	40	Méthanol	AIBN 1%	Méthanol	1,95
	Stéarate de vinyle	30	60				
5	Propionate de vinyle	43	25	Isopropanol	AIBN 3%	Méthanol	0,74
	Laurate de vinyle	57	75				
6	Stéarate de vinyle	77	80	Isopropanol	AIBN 3%	Octane	0,70
	Octadécène-1	23	20				
7	Acétate de vinyle	66	50	Isopropanol	AIBN 2%	Evaporation à sec	0,70
	Dodecène	34	50				
8	Acétate de vinyle	81	60	Isopropanol	AIBN 2%	Eau	0,76
	Octadécène-1	19	40				
9	Stéarate de vinyle	50	80	Méthanol	AIBN 3%	Evaporation à sec	1,10
	Ethyl vinyl éther	50	20				
10	Propionate de vinyle	94	85	Isopropanol	AIBN 2%	Eau	0,79
	Cétyl vinyl éther	6	15				

TABLEAU A (Suite)

Exem- ple	Copolymère préparé	% en moles	% en poids	Solvant	Nature et % du catalyseur	Précipitant (b)	Viscosité (cp) (a)
11	Acétate de vinyle	77	50	Isopropanol	AIBN 3%	Eau	0,70
	Octadécy1 vinyl éther	23	50				
12	Propionate de vinyle	90	80	Méthanol	AIBN 3%	Eau	1,11
	Laurate d'allyle	10	20				
13	Stéarate de vinyle	53	80	Méthanol	AIBN 4%	Méthanol	0,89
	Acétate d'allyle	47	20				
14	Diméthy1-2,2 octanoate de vinyle	72	70	Méthanol	AIBN 4%	Méthanol	1,01
	Laurate de vinyle	28	30				
15	Diméthy1-2,2 pentanoate d'allyle	25	20	Méthanol	AIBN 3%	Méthanol	0,69
	Laurate de vinyle	75	80				
16	Diméthy1 propionate de vinyle	38	20	Méthanol	AIBN 1%	Méthanol	1,27
	Stéarate de vinyle	62	80				
17	Diméthy1 propanoate d'allyle	48	30	Méthanol	AIBN 4%	Méthanol	0,70
	Stéarate de vinyle	52	70				
18	Propionate de vinyle	57	30	Acétone	AIBN 3%	Evaporation à sec	0,97
	Stéarate de vinyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	43	70				

2232303

TABLEAU A (Suite)

Exem- ple	Copolymère préparé	% en moles	% en poids	Solvant	Nature et % du catalyseur	Précipitant (b)	Viscosité (cp) (a)
19	Diméthyl propanoate de vinyle Laurate de vinyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	24	15	Isopropanol	AIBN 2%	Méthanol	0,76
20	Acétate de vinyle Octadécylo vinyl éther réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane	76	85				
21	Acétate de vinyle Stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	23	50	Benzène	AIBN 3%	Ethanol	0,61
22	Acétate de vinyle Octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	62	30	Isopropanol	AIBN 2%	Méthanol	0,68
23	Propionate d'allyle Stéarate de vinyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	38	70				
		75	50	Isopropanol	AIBN 2%	Evaporation à sec	
		25	50				
		23	10	Acétone	AIBN 2%	Evaporation à sec	0,74
		77	90				

Remarques : Tous les copolymères des exemples 3 à 23 ont été préparés par chauffage en solution à 80° C pendant 24 heures.

(a) : Les viscosités ont été mesurées en solution à 5 % dans le toluène à 34:6 C.

(b) : Après la fin de la polymérisation le mélange est versé dans l'un des solvants indiqués pour précipiter le copolymère.

(c) : AIBN (Azo bis iso butyronitrile).

EXEMPLES DE COMPOSITIONS SELON L'INVENTION

Préparations de rouges à lèvres en sticks

EXAMPLE I

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme  
5 de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse A .....	89,9	g
Anti-oxydant (hydroxytoluène butylé) .....	0,1	g
Anti-solaire (triméthyl-benzylidène-heptanone) 1	1	g
Parfum .....	1	g

10 Colorants :

Oxyde de titane .....	4,5	g
D et C Red n° 36 .....	1	g
Laque Al de F.D.C. Yellow 6 .....	1	g
Laque Al de D et C Red n° 27 .....	1,5	g

15 La composition grasse A résulte du mélange des ingrédients suivants :

Ozokérite .....	16	g
Lanoline .....	28	g
Alcool oléique .....	10	g
20 Ricinoléate de cétyle .....	20	g
Triglycérides d'acide octanoïque .....	20	g
Huile de germes de blé .....	1	g
Copolymère selon l'exemple I .....	5	g

EXAMPLE II

25 On prépare selon l'invention un rouge à lèvres nacré sous forme de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse B.....	79,9	g
Anti-oxydant (hydroxytoluène-butylé) .....	0,1	g
Anti-solaire (triméthyl-benzylidène-heptanone) 1	1	g

30 Colorants :

Oxyde de titane .....	1	g
Laque Al de D et C Red n° 27 .....	1,5	g
Oxyde de fer noir .....	1	g
Oxyde de fer jaune .....	0,5	g
35 Mica-titane .....	15	g

La composition grasse B résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire de Candellila .....	9	g
Cire microcristalline .....	4	g
40 Huile minérale .....	13	g

2232303

TABLEAU A (Suite)

Exem- ple	Copolymère préparé	% en moles	% en poids	Solvant	Nature et % du catalyseur	Précipitant (b)	Visc sité (cp) (a)
19	Diméthyl propanoate de vinyle Laurate de vinyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	24	15	Isopropanol	AIBN 2%	Méthanol	0,76
20	Acétate de vinyle Octadécy1 vinyl éther réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane	76	85				
21	Acétate de vinyle Stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	77	50	Benzène	AIBN 3%	Ethanol	0,61
22	Acétate de vinyle Octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	62	30	Isopropanol	AIBN 2%	Méthanol	0,68
23	Propionate d'allyle Stéarate de vinyle réticulé avec 0,2 % de divinylbenzène	75	50	Isopropanol	AIBN 2%	Evaporation à sec	0,6
		23	10	Acétone	AIBN 2%	Evaporation à sec	0,74
		77	90				

Remarques : Tous les copolymères des exemples 3 à 23 ont été préparés par chauffage en solution à

à 80° C pendant 24 heures.

(a) : Les viscosités ont été mesurées en solution à 5 % dans le toluène à 34,6° C.

(b) : Après la fin de la polymérisation le mélange est versé dans l'un des solvants indiqués pour précipiter le copolymère.

(c) : AIBN (Azo bis iso butyronitrile).

2232303

EXEMPLES DE COMPOSITIONS SELON L'INVENTION

Préparations de rouges à lèvres en sticks

EXAMPLE I

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme  
5 de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse A .....	89,9	g
Anti-oxydant (hydroxytoluène butylé) .....	0,1	g
Anti-solaire (triméthyl-benzylidène-heptanone) 1	g	
Parfum .....	1	g

10 Colorants :

Oxyde de titane .....	4,5	g
D et C Red n° 36 .....	1	g
Laque Al de F.D.C. Yellow 6 .....	1	g
Laque Al de D et C Red n° 27 .....	1,5	g

15 La composition grasse A résulte du mélange des ingrédients suivants :

Ozokérite .....	16	g
Lanoline .....	28	g
Alcool oléique .....	10	g
20 Ricinoléate de cétyle .....	20	g
Triglycérides d'acide octanoïque .....	20	g
Huile de germes de blé .....	1	g
Copolymère selon l'exemple 1 .....	5	g

EXAMPLE II

25 On prépare selon l'invention un rouge à lèvres nacré sous forme de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse B.....	79,9	g
Anti-oxydant (hydroxytoluène-butylé) .....	0,1	g
Anti-solaire (triméthyl-benzylidène-heptanone) 1	g	

30 Colorants :

Oxyde de titane .....	1	g
Laque Al de D et C Red n° 27 .....	1,5	g
Oxyde de fer noir .....	1	g
Oxyde de fer jaune .....	0,5	g

35 Mica-titane .....

La composition grasse B résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire de Candellila .....	9	g
Cire microcristalline .....	4	g
40 Huile minérale .....	13	g

Ricinoléate de cétyle .....	15	g
Lanoline .....	15	g
Lanoline liquide .....	25	g
Lanolate d'isopropyle .....	14	g
5 Copolymère selon l'exemple 3 .....	5	g

EXEMPLE III

On prépare selon l'invention un brillant à lèvres transparent sous forme de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse C .....	96,9	g
10 Anti-oxydant (hydroxy-anisole-butylé) ....	0,1	g
Parfum .....	1	g
Colorants :		
Laque Zr de D et C Red n° 21 .....	0,5	g
D et C Red n° 36 .....	1	g
15 Laque Al de F.D.C. Yellow n° 5 .....	0,5	g

La composition grasse C résulte du mélange des ingrédients suivants :

Ozokérite .....	12,5	g
Cire de Carnauba .....	2	g
20 Cire de Candellila .....	2	g
Lanoline hydrogénée .....	5	g
Huile de ricin .....	38,5	g
Alcool oléique .....	15	g
Lanolate d'isopropyle .....	10	g
25 Lanoline liquide .....	5	g
Copolymère selon l'exemple 1 .....	10	g

EXEMPLE IV

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de stick ayant la composition suivante :

30 Composition grasse D .....	89,9	g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) ....	0,1	g
Anti-solaire (triméthyl-benzylidène-heptanone)	1	g
Parfum .....	1	g
Colorants :		
35 Oxyde de titane .....	4,5	g
D et C Red n° 36 .....	1	g
Laque Al de F.D.C. Yellow 6 .....	1	g
Laquel Al de D et C Red n° 27 .....	1,5	g

La composition grasse D est identique à la composition C 40 à l'exception des 10 g du copolymère qui sont remplacés par un

mélange de :

Copolymère selon l'exemple 2 .....	6	g
Polystéarate de vinyle.....	4	g

EXEMPLE V

5 On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse E .....	89,8	g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) .....	0,1	g
Anti-solaire (triméthyl-benzylidène-heptanone) 1		g

10 Parfum .....

Colorants :

Oxyde de titane .....	2,2	g
Laque Al de D et C Red n° 27 .....	3,6	g
Oxyde de fer noir .....	0,4	g

15 D et C Red n° 36 .....

Laque Al de D et C Yellow n° 6 .....

La composition grasse E résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire microcristalline .....	9	g
20 Lanoline .....	30	g
Alcool oléique .....	9	g
Ricinoléate de cétyle .....	20	g
Triglycérides d'acide octanoïque .....	16	g
Lanolate d'isopropyle .....	10	g
25 Huile de germes de blé .....	1	g
Copolymère selon l'exemple 4 .....	5	g

Dans cette composition grasse E le copolymère selon l'exemple 4 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des copolymères préparé selon les exemples : 5, 6, 7 ou 9.

30 EXEMPLE VI

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de stick ayant la composition suivante :

Composition grasse E' .....	82,5	g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) .....	0,1	g
35 Parfum .....	1	g
Oxyde de titane .....	1,8	g
D et C orange n° 5 .....	0,3	g
Laque Al de D et C Yellow n° 6 .....	8,8	g
D et C Red n° 6 .....	5,5	g

40 La composition grasse E' est identique à la composition

2232303

grasse E à l'exception du fait que les 5 g de copolymères selon l'exemple 4 ont été remplacés par la même quantité de copolymères selon l'exemple 10.

EXEMPLE VII

5 On prépare selon l'invention un rouge à lèvres nacré sous forme de stick ayant la composition suivante :

Composition E"	78,85 g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) .....	0,1 g
Parfum .....	1 g
10 Laque zirconium de D et C Red n° 21 .....	0,8 g
Oxyde de fer noir .....	0,05 g
Orange de D et C n° 5 .....	0,2 g
D et C Red n° 36 .....	0,8 g
Laque de D et C Yellow n° 6 .....	3,2 g
15 Mica-titane .....	15 g

La composition grasse E" est identique à la composition grasse E à l'exception du fait que les 5 g de copolymère selon l'exemple 4 ont été remplacés par la même quantité de copolymère selon l'exemple 11.

EXEMPLE VIII

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de stick ayant ka composition suivante :

Composition grasse F .....	89,62 g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) .....	0,1 g
25 Parfum .....	1 g
D et C Red n° 30 .....	5 g
Laque calcium de D et C n° 7 .....	0,8 g
D et C Red n° 36 .....	0,5 g
Oxyde de titane .....	2,6 g
30 Oxyde de fer noir .....	0,38 g

La composition grasse F résulte du mélange des ingrédients suivants :

Ozokérite .....	13 g
Lanoline liquide .....	8 g
35 Alcool oléique .....	15 g
Cire de Carnauba .....	3 g
Huile de ricin .....	44 g
Lanolate d'isopropyle .....	12 g
Copolymère selon l'exemple 20 .....	5 g

Brillant à lèvres sous forme de pâte

EXEMPLE IX

On prépare selon l'invention un brillant à lèvres sous forme de pâte ayant la composition suivante :

5	Composition grasse G .....	97,9	g
	Anti-oxydant .....	0,1	g
	Parfum .....	1	g
	Colorants :		
	Oxyde de titane .....	0,2	g
10	Laque Zr de D et C Red n° 21 .....	0,3	g
	Laque Al de F.D.C. Yellow n° 6 .....	0,2	g
	D et C Red n° 36 .....	0,3	g

La composition grasse G résulte du mélange des ingrédients suivants :

15	Lanoline .....	30	g
	Lanoline liquide .....	30	g
	Vaseline .....	10	g
	Huile minérale .....	9	g
	Cire microcristalline .....	1	g
20	Copolymère selon l'exemple 17 .....	20	g

Dans cette composition grasse G le copolymère selon l'exemple 17 peut être avantageusement remplacé par un copolymère préparé selon les exemples 19 et 22.

EXEMPLE X

25 On prépare selon l'invention un brillant à lèvres nacré sous forme de pâte ayant la composition suivante :

	Composition grasse H .....	80,9	g
	Anti-oxydant (hydroxy-anisole-butylé) .....	0,1	g
	Parfum .....	1	g

30 Colorants :

	Laque Al de D et C Red n° 27 .....	0,5	g
	D et C Red n° 36 .....	0,5	g
	Laque Al F.D.C. Yellow n° 5 .....	0,5	g
	Oxychlorure de Bi .....	16,5	g

35 La composition grasse H résulte du mélange des ingrédients suivants :

	Lanoline .....	30	g
	Cire de lanoline .....	4	g
	Alcool oléique .....	13	g
40	Ricinoléate de cétyle .....	10	g
	Huile minérale .....	3	g

Huile de ricin .....	20	g
Copolymère selon l'exemple 13 .....	20	g

Dans cette composition grasse H le copolymère selon l'exemple 13 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un copolymère préparé selon les exemples 12, 15 et 16.

EXEMPLE XI

On prépare selon l'invention un brillant à lèvres sous forme de pâte ayant la composition suivante :

Composition grasse I .....	97,04	g
10 Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) ....	0,1	g
Parfum .....	1	g
Laque zirconium D et C Red n° 21 .....	0,4	g
Laque calcium D et C Red n° 7 .....	0,12	g
Oxyde de fer noir .....	0,14	g
15 Laque Al de D et C Yellow n° 6 .....	1,2	g

La composition grasse I résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire microcristalline .....	1,5	g
Ozokérite .....	2,5	g
20 Lanoline .....	15	g
Lanoline minérale .....	37	g
Bentonite cationique .....	4	g
Copolymère selon l'exemple 23 .....	10	g

EXEMPLE XII

25 On prépare selon l'invention un brillant à lèvres légèrement nacré sous forme de pâte ayant la composition suivante :

Composition grasse J .....	93,95	g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) ....	0,1	g
Parfum .....	1	g
30 D et C Red n° 21 .....	0,05	g
Laque zirconium D et C Red n° 21 .....	0,2	g
Laque calcium D et C Red n° 7 .....	0,2	g
Laque aluminium D et C Yellow n° 6 .....	0,5	g
Mica-titane .....	4	g

35 La composition J résulte du mélange des ingrédients suivants:

Cire microcristalline .....	2,5	g
Ozokérite .....	3	g
Lanoline liquide .....	28	g
Huile minérale .....	11	g
40 Lanoline .....	23	g
Huile minérale solidifiée .....	15	g

Bentonite cationique .....	7,5	g
Copolymère selon l'exemple 18 .....	10	g

Dans cette composition grasse le copolymère selon l'exemple 18 peut être avantageusement remplacé par la même quantité de copolymère préparé selon l'exemple 14, 20 ou 21.

EXEMPLE XIII

On prépare selon l'invention un brillant à lèvres sous forme de pâte ayant la composition suivante :

Composition grasse K .....	97,570	g
10 Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) ...	0,1	g
Parfum .....	1	g
Oxyde de fer noir .....	0,035	g
D et C Red n° 6 .....	0,37	g
D et C Red n° 36 .....	0,175	g
15 Oxyde de fer jaune .....	0,75	g

La composition grasse K résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire microcristalline .....	1,5	g
Ozokérite .....	2	g
20 Lanoline liquide .....	28	g
Huile minérale .....	11	g
Lanoline .....	20	g
Huile minérale solidifiée .....	15	g
Bentonite cationique .....	7,5	g
25 Copolymère selon l'exemple 17 .....	15	g

Dans cette composition grasse K le copolymère selon l'exemple 17 peut être remplacé par un mélange de copolymères préparés selon les exemples 8 et 11 (10 g de copolymère selon l'exemple 8 et 5 g de copolymère selon l'exemple 11).

EXEMPLE XIV

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de pâte pour applicateur ayant la composition suivante :

Composition grasse L .....	85,9	g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) ...	0,1	g
35 Bentonite cationique .....	5	g
Parfum .....	1	g
Colorants :		
Oxyde de titane .....	1	g
Laque Al de D et C Red n° 27 .....	3	g
40 Laque Ca de D et C Red n° 7 .....	4	g

La composition grasse L résulte du mélange des ingrédients suivants :

Lanoline .....	18	g
Lanolate d'isopropyle .....	18	g
5 Huile minérale .....	4	g
Alcool oléique .....	10	g
Lanoline hydrogénée .....	8	g
Ricinoléate de cétyle .....	8	g
Huile de ricin .....	18	g
10 Copolymère selon l'exemple 1 .....	20	g

EXAMPLE XV

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de pâte ayant la composition suivante :

Composition grasse M .....	83,9	g
15 Anti-oxydant (hydroxy-anisole-butylé) ....	0,1	g
Parfum .....	1	g
Bentonite cationique .....	3	g
Colorants :		
Oxyde de titane .....	1	g
20 Laque Al de D et C Red n° 27 .....	3	g
D et C Red n° 30 .....	3	g
Laque Ca de D et C Red n° 7 .....	5	g

La composition grasse M est identique à la composition G à l'exception des 20 g de copolymère qui sont remplacés par un 25 mélange de :

Copolymère selon l'exemple 1.....	10	g
Copolymère selon l'exemple 6 .....	5	g
Polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène .....	5	g

EXAMPLE XVI

On prépare selon l'invention un rouge à lèvres sous forme de pâte ayant la composition suivante :

Composition grasse N .....	76,9	g
Anti-oxydant (hydroxy-toluène-butylé) ....	0,1	g
35 Parfum .....	1	g
Bentonite cationique .....	4	g
Colorants :		
Laque Ca de D et C Red n° 7 .....	1,5	g
D et C red n° 30 .....	3	g
40 Laque Al de F.D.C. Red n° 5 .....	1,5	g

Mica-titane ..... 12 g

La composition grasse N résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire microcristalline ..... 1 g

5 Cire de Candellila ..... 2 g

Cire de Lanoline ..... 5 g

Huile de ricin ..... 8 g

Ricinoléate de cétyle ..... 8 g

Huile minérale ..... 20 g

10 Lanolate d'isopropyle ..... 11 g

Triglycérides d'acide décanoïque ..... 15 g

Copolymère selon l'exemple 21 ..... 30 g

Dans cette composition grasse le copolymère selon l'exemple 21 peut être avantageusement remplacé par le copolymère selon 15 l'exemple 23.

EXEMPLE XVII

On prépare selon l'invention un mascara automatique du type "MASCARA MATIC" ayant la composition suivante :

Composition grasse O ..... 18 g

20 Oléostéarate d'aminopropanediol ..... 12 g

Hydroxyéthylcellulose ..... 1 g

Eau déminéralisée ..... 58,8 g

Oxyde de fer noir ..... 10 g

Para-hydroxy benzoate de méthyle ..... 0,2 g

25 La composition grasse O résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire de Carnauba ..... 99 g

Copolymère selon l'exemple 1 ..... 11 g

EXEMPLE XVIII

30 On prépare selon l'invention un mascara automatique du type "MASCARA MATIC" ayant la composition suivante :

Composition grasse P ..... 18 g

Oléostéarate d'aminopropanediol ..... 12 g

Hydroxyéthylcellulose ..... 1 g

35 Eau déminéralisée ..... 58,8 g

Oxyde de fer jaune ..... 6 g

Oxyde de fer noir ..... 4 g

Para-hydroxy benzoate de méthyle ..... 0,2 g

La composition grasse P résulte du mélange des ingrédients 40 suivants :

2232303

Cire de Carnauba .....	89	g
Copolymère selon l'exemple 2 .....	11	g

Dans cette composition grasse le copolymère selon l'exemple 2 peut être avantageusement remplacé par la même quantité de copolymère selon les exemples 3, 5, 7, 8 et 18.

EXEMPLE XIX

On prépare selon l'invention un mascara ayant la composition suivante :

Composition grasse Q .....	18	g
Oléostéarate d'aminopropanediol .....	12	g
Hydroxyéthylcellulose .....	1	g
Eau déminéralisée .....	58,8	g
Polysulfure d'aminosilicate .....	8	g
Oxyde de fer noir .....	2	g
Para-hydroxy benzoate de méthyle .....	0,2	g

La composition grasse Q résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire de Carnauba .....	89	g
Copolymère selon l'exemple 12 .....	11	g

Dans cette composition grasse le copolymère selon l'exemple 12 peut être avantageusement remplacé par la même quantité de copolymère préparé selon les exemples 20, 21 et 23.

EXEMPLE XX

On prépare selon l'invention un mascara anhydre en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Composition grasse R .....	39	g
Isoparaffine .....	56,8	g
Oxyde de fer noir .....	4	g
Para-hydroxy benzoate de méthyle .....	0,2	g

La composition grasse R résulte du mélange des ingrédients suivants :

Cire d'abeille .....	62,5	g
Alcool de lanoline .....	12,5	g
Lanoline acétylée .....	10	g

Copolymère selon l'exemple 14 .....

EXEMPLE XXI

On prépare selon l'invention un mascara anhydre en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Composition grasse S .....	39	g
Isoparaffine .....	56,8	g

Oxyde de fer noir ..... 4 g  
Para-hydroxy benzoate de méthyle ..... 0,2 g

La composition grasse S résulte du mélange des ingrédients suivants :

5 Cire d'abeille ..... 62,5 g  
Alcool de lanoline ..... 12,5 g  
Lanoline acétylée ..... 10 g  
Copolymère selon l'exemple 9 ..... 15 g

Dans cette composition le copolymère selon l'exemple 9 peut 10 être avantageusement remplacé par une quantité égale de copolymère préparé selon les exemples 5, 6, 7, 15 et 19 ou un mélange de ces copolymères.

15

20

25

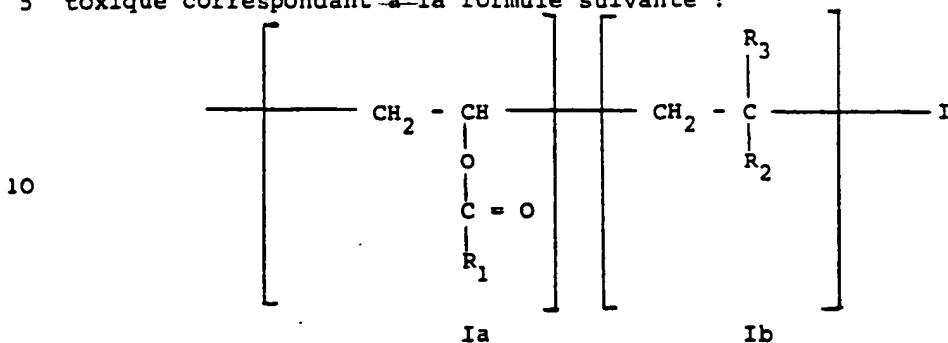
30

35

40

R E V E N D I C A T I O N S

1. Composition grasse pour la réalisation de produits cosmétiques, caractérisée par le fait qu'elle comprend en mélange au moins un corps gras cosmétique et au moins un copolymère non toxique correspondant à la formule suivante :



15 dans laquelle :

$\text{R}_1$  représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone,

$\text{R}_2$  représente un radical pris dans le groupe constitué par :

a)  $-\text{O}-\text{C}-\text{R}_4$ ,  $\text{R}_4$  ayant la même signification que

20



$\text{R}_1$  mais est différent de  $\text{R}_1$  dans un même copolymère,

b)  $-\text{CH}_2-\text{R}_5$ ,  $\text{R}_5$  représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 5 à 25 atomes de carbone,

25

c)  $-\text{O}-\text{R}_6$ ,  $\text{R}_6$  représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, ayant de 2 à 18 atomes de carbone,

et d)  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R}_7$ ,  $\text{R}_7$  représentant une chaîne hydro-

30

carbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone,

35

et  $\text{R}_3$  représente un atome d'hydrogène quand  $\text{R}_2$  représente les radicaux a), b) ou c) ou  $\text{R}_3$  représente un radical méthyle quand  $\text{R}_2$  représente le radical d), ledit copolymère devant être constitué d'au moins 15 % en poids d'au moins un monomère dérivé d'un motif Ia ou d'un motif Ib dans lesquels les chaînes hydrocarbonées, saturées, linéaires ou ramifiées, ont au moins 7 atomes de carbone.

40

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le corps gras cosmétique est présent dans une